

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-226575

(43)Date of publication of application : 14.08.2002

(51)Int.Cl.

C08G 65/34
B01D 71/52
B01D 71/66
C08G 65/48
C08J 5/22
H01B 1/06
H01B 1/12
// H01M 6/18
H01M 8/02
H01M 10/40
C08L 71/08

(21)Application number : 2001-022639

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 31.01.2001

(72)Inventor : GOTO KOHEI
TSUNODA MAYUMI
TAKAHASHI MASAYUKI

(54) POLYETHER COPOLYMER AND PROTON CONDUCTION MEMBRANE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyether copolymer that can readily control the upper limit of sulfonic acid introduction causing adverse effect on the mechanical properties wherein the resultant sulfonated polymer shows high proton conductive properties over a wide range of temperature and can give the proton conductive membrane having excellent mechanical strengths, suppressed swelling in warm water and excellent persistency.

SOLUTION: The bisphenol units, activated dihalide (when necessary, not- sulfonated bisphenol) are copolymerized to give the objective polyether copolymer with an average molecular weight of 10,000-1,000,000. In addition, the objective proton conduction membrane is produced from the polymer prepared by sulfonation of the polyether copolymer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.04.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3820888

[Date of registration] 30.06.2006

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-226575

(P2002-226575A)

(43) 公開日 平成14年8月14日 (2002.8.14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-コ-ト (参考)
C 0 8 G 65/34		C 0 8 G 65/34	4 D 0 0 6
B 0 1 D 71/52		B 0 1 D 71/52	4 F 0 7 1
71/66		71/66	4 J 0 0 5
C 0 8 G 65/48		C 0 8 G 65/48	5 G 3 0 1
C 0 8 J 5/22	CEZ	C 0 8 J 5/22	5 H 0 2 4
審査請求 未請求 請求項の数 6	OL (全 13 頁)		最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-22639 (P2001-22639)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24号

(22) 出願日 平成13年1月31日 (2001.1.31)

(72) 発明者 徳羅 靖平
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内(73) 発明者 角田 真由美
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内(74) 代理人 100086224
弁理士 白井 道隆

最終頁に続く

(54) 【発明の名稱】 ポリエーテル系共重合体およびプロトン伝導膜

(57) 【要約】

【課題】 機械的性質を損なうスルホン基を導入した上膜を容易に制御でき、得られるスルホン化されたポリマーは、広範囲の温度領域にわたって高いプロトン伝導性を有し、機械的強度に優れ、温水中での膨潤が抑制され、耐久性に優れるプロトン伝導膜が得られる、ポリエーテル系共重合体を提供すること。

【解決手段】 ビスフェノールユニットと活性ジハライド化合物（さらに必要に応じて、非スルホン化のビスフェノール化合物）とを共重合させた、重合平均分子量が1万～100万ポリエーテル系共重合体、ならびに、この共重合体をスルホン化したスルホン化ポリマーからなるプロトン伝導膜。

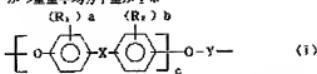
(2)

特開2002-226575

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式(1)または下記式(2)で表される繰り返し構造単位を有し、かつ重量平均分子量が1*の

【式(1)中、Xは電子吸引性の2価の基、R₁aおよびR₁bは水素原子または1価の炭化水素基、aおよびbは4以下の整数、cは0または1、Yは下記式(1)～(3)の群から選ばれた少なくとも1種の基を示す。】

*万～100万であるポリエーテル系共重合体。

【化1】

【化2】

4以下の整数、cは0または1、Yは下記式(1)～(3)の群から選ばれた少なくとも1種の基を示す。】

【化3】

(2)

【式(2)中、Xは2価の有機基、もしくは直接結合、A₁は1価の芳香族基、R₁は水素原子もしくは1価の有機基であって、Iは3以下の整数を示すが、R₁が水素原子以外の有機基の場合、2以下の整数を示す。】

jは4以下の整数を示す。】

【化4】

【請求項2】 電子吸引性基が、-CO-、-CONH-、-(CF₃)₂-、(ここで、pは1～10の整数である)、-C(CF₃)₂-、-COO-、-SO-および-SO₂-の群から選ばれた少なくとも1種の2価の基である請求項1記載のポリエーテル系共重合体。

【化5】

【請求項3】 さらに、スルホン酸基を有する請求項1または2記載のポリエーテル系共重合体。

【化6】

【請求項4】 重合体1gあたり、1、5～3、5ミリ当量のスルホン酸基を有する請求項3記載のポリエーテル系共重合体。

【化7】

【請求項5】 請求項1記載のポリエーテル系共重合体をスルホン化することを特徴とする請求項3～4いずれか1項記載のスルホン酸基を有するポリエーテル系共重合体の製造方法。

【化8】

【請求項6】 請求項3または4記載のスルホン酸基を有するポリエーテル系共重合体からなるプロトン伝導膜。

【化9】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリエーテル系共重合体、さらに詳細には、一次電池用電解質、二次電池用電解質、燃料电池用高分子固体電解質、表示素子、各種センサー、信号伝達媒体、固体コンデンサー、イオン交換などに利用可能なプロトン伝導膜に有用なポリエーテル系共重合体、およびこの共重合体からなるプロトン伝導膜に関する。

【0002】

【従来の技術】 電解質は、通常、(水)溶液で用いられることが多い。しかし、近年、これを固体系に置き替えていく傾向が高まっている。その第1の理由としては、例えば、上記の電気・電子材料に応用する場合のプロセッシングの容易さであり、第2の理由としては、軽薄短小・高電力化への移行である。従来、プロトン伝導性材料としては、無機物からなるもの、有機物からなる

50

http://www4.ipdl.ipit.go.jp/tjcontenttrns.ipdl?N0000=21&N0400=image/gif&N0401=/N... 11/7/2007

(3)

特關2002-226575

1

ものの両方が知られている。無機物の例としては、例えば水和化合物であるリン酸ウラニルが挙げられるが、これら無機化合物は界面での接触が充分でなく、伝導層を基板あるいは電極上に形成するには問題がある。

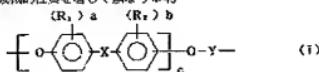
【0003】一方、有機化合物の例としては、いわゆる陰イオン交換樹脂に属するポリマー、例えはポリスチレンスルホン酸などとのビニル系ポリマーのスルホン化物、ナフチオン（デュボン社製）を代表とするバーフォロアルキルキルスルホン酸ポリマー、バーフォロアルキルカルボン酸ポリマーや、ポリベンズイミダゾール、ポリエーテルエーテルケトンなどの耐熱性高分子にスルホン基やシリコン基を導入したポリマー（Polymer Preprints, Japan, Vol. 42, No. 7, p. 2490~2492 (1993) , Polymer Preprints, Japan, Vol. 43, No. 3, p. 735~736 (1994) , Polymer Preprints, Japan, Vol. 42, No. 3, p730 (1993) ）などの有機系ポリマーが挙げられる。

【0004】これら有機系ポリマーは、通常、フィルム状で用いられるが、溶媒に可溶性であること、または熱可塑性であることを利用し、電極上に伝導膜を接合加工できる。しかしながら、これら有機系ポリマーの多く

は、プロトバン等がまだ充分ないことに加え、耐久性や高温（100°C以上）でプロトバン性能が低下してしまうことや、温度条件下での依存性が大きいこと、あるいは導電率との密接な関係性がまだ十分とはいえないなど、問題点はまだ残っています。含水ボリマー導電率に起因する構成中の温度の過度の変動による強度の低下や形状の崩壊に至るという問題があるでしょう。したがって、これらの背後ボリマーは、上記の電気・電子材料などに応用するには幅広い問題がある。

【0005】さらには、米国特許第5,403,675号明細書では、スルホン化された側鎖ボリマーにレンジからなる酸性官能基を導入して酸性官能基を有する側鎖ボリマー

なる樹脂分子量は極端に大きい。このヒドロマーは、芳香族化合物を重合して得られるフェニル環をもつポリマー（同明細書カラム9記載の構造）を生成成分とし、これをスルホン化剤と反応させてスルホン酸基を導入している。しかしながら、スルホン酸基の導入量の増加によって、プロトン導度も向上するもの、得たわらスルボン化ポリマーの物理的性質を著しく改善する本



〔0010〕〔式(1)〕中、Xは電子吸引性の2価の基、R₁およびR₂は水素原子または1価の炭化水素基、aおよびbは4以下の整数、cは0または1、Yは下記式(1)～(3)の群から選択され少なくとも1種の基。

結果となる。そのため、優れた機械的性質を維持し、かつプロトン伝導性を発現する適正なスルホン化濃度を調整する必要がある。実際、このポリマーでは、スルホン化が進行しきて、適正なスルホン基数の導入量を制御するのは非常に困難である。

【0006】一方、ポリエーテル系のスルホン化物として、主錠の芳香環にスルホン基を導入したスルホン化水銀イエラクトンとその高分子電解質の応用が明らかされている（特開平6-49202号公報、特表平11-502245号公報、特表平11-502249号公報）。しかしながら、これらのスルホン化を調製する方法では

(1) 主鎖の芳香環の反応性は低いために濃硫酸ではスルホン化が進行せず、そのためスルホン化の反応系においては濃硫酸にさらに無水硫酸を加えた条件の厳しい反応条件を選択する必要があること。

（2）主張に導入するため、導入スルホン酸塩に制限がある。アクリル酸塩の有機酸化物は問題がない。

（3）主鎖にスルホン酸を多く導入出来る化学構造とし

ても、スルホン酸の導入によって、主鎖の分子運動が抑制されるため、その結果、スルホン酸濃度の高いスルホン化重合体からなる伝導液は脆性的な材料となり、加工性に制限が生じる可能性がある。

[0007]

【免責明細解説しようとする講題】本免責は、従来の技術的課題を克服になされたもので、機械的性能を損なうリスク低減の導入上段差を容易に制御でき、得られるスループットがされたボリマーは、広範囲の温度範囲で変わらず高いプロトラン導速を有し、機械的強度に優れ、湿水温度中の影響が抑制され、耐久性に優れるプロトラン導速器が得られる。ボリマー技術共用会社、およびこの共益会社はかかるプロトラン導速器を提供することにある。

[998]

【詳題を解決するための手段】本発明は、下記式(I)または下記式(II)で表される繰り返し構造単位を有し、かつ直疊平均分子量が1万～100万であるポリエーテル系共重合体に関する。

[0009]

【化6】

卷二十一

卷之三

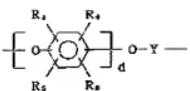
100

[化3]

(4)

特開2002-226575

5

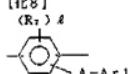


(11)

【0012】式(4)中、R₁、R₂、R₃およびR₄はそれ
ぞれ同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子または
シアノ基を表し、R₁、R₂、R₃およびR₄の少なくとも1つ
はハロゲン原子またはシアノ基であり、dは1または2
であり、Yは下記式(1)～(3)の群から選ばれた少なく
とも1種の基を表す。】

【0013】

【化8】

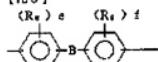


(1)

【0014】式(1)中、Aは2種の有機基、もしくは
直接結合、Ar1は1種の芳香族基、R₁は水素原子もしくは
1種の有機基であって、Iは3以下の整数を示すが、R₁が水素原子以外の有機基の場合、2以下の整数
を表す。】

【0015】

【化9】

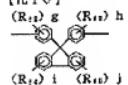


(2)

【0016】式(2)中、Bは-O-、-S-、-C
R₁、R₁、アルキレン基、アリーレン基、アルキリデ
ン基、またはシクロアルキリデン基を示し、ここで、R₁
およびR₁は同一または異なり、水素原子、アルキル
基、またはアリーレン基を示し、R₁およびR₁は水素原子
または1種の有機基、eおよびfは4以下の整数を示
し、R₁、R₁、およびR₁の少なくとも1つは芳香族基で
ある。】

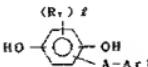
【0017】

【化10】



(3) 40

*



(1)'

【0021】上記式(1)'で示される化合物中、Aは
-O-、-S-、-SO₂-、-CO-、アルキレン基
などの芳香族基を有さない2種の有機基、もしくは直接

* 【0018】式(3)中、R₁、R₁、R₁およびR₁は同一
または異なり、水素原子または1種の有機基であり、
g、h、i、jは4以下の整数を示す。】

ここで、上記電子吸引性基としては、-CO-、-CO
および-SO₂-の群から選ばれた少なくとも1種の2
種の基が好ましい。また、本発明のポリエーテル系共

合物は、さらに、スルホン酸基を有するポリエーテル系
共合物(以下「スルホン酸基含有共合物」と、あるいは
「スルホン化ポリマー」ともいう)が好ましい。上記ス

ルホン酸基含有共合物は、宣言体1gあたり、1.5
～3.5ミリ当量のスルホン酸基を有するものが好ましい。上記スルホン酸基含有共合物は、上記ポリエーテ

ル系共合物をスルホン化することによって製造するこ
とができる。次に、本発明は、上記スルホン酸基を有す
るポリエーテル系共合物からなるプロトン導体に関する

する。】

【0019】

【発明の実施の形態】本発明のポリエーテル系共合物
は、上記式(1)または下記式(2)で表される
繰り返し構造単位を有する。本発明のポリエーテル系共

合物は、芳香族活性ジハライド化合物と、2種のフェ
ノール化合物とを反応させることによって得られる。本

発明のポリエーテル系共合物の重合に用いることので
きる2種のフェノール化合物としては、上記式(1)～
(3)の2種の芳香族基に対応する。下記の式(1)～
(3)'で表される少なくとも1種の化合物が挙げられ
る。

【0020】

【化11】

結合、Ar1は1種の芳香族基、R₁は水素原子もしく
は1種の有機基であって、Iは3以下の整数を示すが、
R₁が水素原子以外の有機基の場合、2以下の整数を表

特開2002-226575

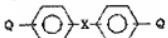
12

(7)

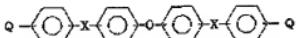
11

フェノール】、4, 4'-(9H-フルオレン-9-イリデン)ビス【2, 6-ジメチルフェノール】、4, 4'-(9H-フルオレン-9-イリデン)ビス【2-シクロヘキシルフェノール】、4, 4'-(9H-フルオレン-9-イリデン)ビス【2-シクロヘキシル-5-メチルフェノール】、4, 4'-(9H-フルオレン-9-イリデン)ビス【2-フルオロフェノール】、4, 4'-(9H-フルオレン-9-イリデン)ビス【4-フルオロフェノール】、4, 4'-(9H-フルオレン-9-イリデン)ビス【2-フェニルフェノール】、4, 4'-(9H-フルオレン-9-イリデン)ビス【4-フェニルフェノール】などを用いることができる。

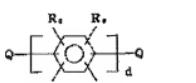
【0026】なお、導入するスルホン置換の制御のため、上記(1)～(5)で表される化合物以外の2種のフェノール化合物を併用して用いることができる。具体的には、ハイドロキノン、レゾルシノール、4, 4'-ビフェノール、3, 3'-ジフルオロ【(1, 1'-ビフェニル)4, 4'-ジオール】、3, 3'-5, 5'-テトラフルオロ【(1, 1'-ビフェニル)4, 4'-ジオール】、3, 3'-ジメチル【(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジオール】、5, 5'-ジメチル【(1, 1'-ビフェニル)-2, 2'-ジオール】、2, 2'-メチレンビスフェノール、2, 2'-メチレンビス【3, 6-ジメチルフェノール】、2, 2'-メチレンビス【3, 6-ジメチルフェノール】、4, 4'-メチレンビス【4-(1-メチルエチル)フェノール】、4, 4'-メチレンビス【2-メチルフェノール】、2, 4'-メチレンビスフェノール、4, 4'-(1, 2-エクシジル)ビスフェノール、4, 4'-(1-メチルエチリデン)ビスフェノール、4, 4'-(1-メチルエチリデン)ビス【2-メチルフェノール】、4, 4'-(1-メチルエチリデン)ビス【2-シクロヘキシルフェノール】、2-【1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチルフェノール】、3-【1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチルフェノール】、4, 4'-(2-メチルプロピリデン) *



(4)



(5)



(6)

【0029】(式中、Qは塩素原子、フッ素原子、臭素原子などのハログン原子、R₁～R₆は上記に同じである。)

＊ビスフェノール、4, 4'-(2-メチルプロピリデン)【2-メチルフェノール】、4, 4'-シクロヘキシデンビスフェノール、4, 4'-シクロヘキシデン【2-メチルフェノール】、4, 4'-シクロヘキシデン【2-シクロヘキシルフェノール】、4, 4'-シクロヘキシリデンビスフェノール、4, 4'-シクロヘキシリデン【2-メチルフェノール】、4, 4'-シクロヘキシリデン【2-シクロヘキシルフェノール】、4, 4'-シクロヘキシリデン【2-シクロヘキシルフェノール】、4-【1-(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルシクロヘキシリル】-1-メチルエチル】フェノール、4-【1-(4-ヒドロキシフェニル)-3-メチルフェニル】-4-メチルシクロヘキシリル】-1-メチルエチル】】ビスフェノール、4, 4'-メチルシクロヘキシリル】-1-メチルエチル】-2-メチルフェノール、ジシクロベンタジエニルビス【4-メチルフェノール】、ビス【4-ヒドロキシフェニル】メタノン、4, 4'-オキシビスフェノール、4, 4'-ジメチルシリレン】ビスフェノール、4, 4'-2, 2-トリフォルオロ-1-トリフォルオロメチルエチリデン】ビスフェノール、4, 4'-メチレンビス【2-フルオロフェノール】、2, 2'-メチレンビス【4-フルオロフェノール】、4, 4'-イソブリデンビス【2-フルオロフェノール】などを挙げることができる。芳香族の側鎖を持たない2種のフェノール化合物の使用量は、2種のフェノール化合物全量中に、通常、70モル%以下、好ましくは60モル%以下程度である。

【0027】ポリ-テル系共重合体のエーテル結合を生成させる、上記の2種のフェノール化合物と反応させる芳香族活性ジハライド化合物としては、ハロゲンが結合している芳香環が電子吸引性基で置換され、活性化している化合物で、例えば、下記式(4)～(6)で表される化合物が挙げられる。

【0028】

【化14】

50 具体的には、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、4,

(8)

特開2002-226575

13

14

4'-ジフルオロベンゾフェノン、ビス(4-クロロフェニル)スルホン、ビス(4-フルオロフェニル)スルホン、ヘキサフルオロベンゼン、オクタフルオロビフェニル、1, 3-ジシアノテトラフルオロベンゼン、2, 6-ジフルオロベンゾフェノン、2, 6-ジクロロベンゾトリル、4, 4'-ビス(4-フルオロベンゾイル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(4-クロロベンゾイル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(4-フルオロフェニルスルホン)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(フェニキシ-4-(4-クロロベンゾイル))ジフェニルスルホン、4, 4'-ビス(フェニキシ-4-(4-フルオロベンゾイル))ジフェニルスルホンなど挙げられる。

【0030】本発明のポリエーテル系共重合体の合成方法として、例えば、上記2種のフェノール化合物と芳香族活性ジヒドロケイケン化合物とアルカリ金属化合物の存在下で、溶剤中で加熱することにより得られる。

【0031】上記2種のフェノール化合物と芳香族活性ジヒドロケイケン化合物の使用割合は、2種のフェノール化合物が4.5～5.5モル%、好ましくは4.8～5.2モル%、芳香族活性ジヒドロケイケン化合物が5.5～6.5モル%、好ましくは5.2～6.8モル%である。2種のフェノール化合物の使用割合が4.5モル%未満の場合や5.5モル%を超えると、重合体の分子量が上昇しにくく、塗膜の微細性が劣る場合がある。

【0032】この際使用するアルカリ金属化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム、水素化リチウム、金属ナトリウム、金属カリウム、金属リチウムなどを挙げることができる。これらは、1種または2種以上を同時に使用しても良い。

【0033】アルカリ金属化合物の使用量は、2種のフェノール化合物に対して、通常、100～400モル%、好ましくは100～250モル%である。

【0034】反応に使用する溶剤としては、例えば、ベンゾフェノン、ジフェニルエーテル、ジアルキルシベンゼン(アルキシル基の炭素数は1～4)、トライアルキシベンゼン(アルキシル基の炭素数は1～4)、ジフェニルスルホン、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、ジエチルスルホキシド、ジエチルスルホン、ジイソプロピルスルホン、スルホラン、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、ジメチルイミダゾリジノン、2-アブチロラクトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどを使用することができます。これらは、1種または2種以上を同時に使用しても良い。

【0035】本発明のポリエーテル系共重合体を合成する際の反応速度としては、モノマーの重合を基準として、2～50重合%、反応温度としては、50～250°Cである。また、重合体合成時に生じる金属塩や未反応モノマーを除去するため、反応溶剤をろ過することや反応溶剤と重合体に対して着色剤である溶媒により再沈殿や酸性、アルカリ性水溶液により洗浄することが好ましい。

【0036】このようにして得られる本発明のポリエーテル系共重合体のGPC法による分子量平均分子量は、1万～100万、好ましくは5万～50万である。1万未満では、成形フィルムにクラックが発生するなど、強度が不充分であり、また強度の性質にも問題がある。一方、100万を超えると、溶解性が不充分となり、また溶解粘度が高く、加工性が不良になるなどの問題がある。

【0037】本発明のポリエーテル系共重合体の構造は、例えば、赤外線吸収スペクトルによって、1, 230～1, 250 cm⁻¹のC=O-C=O吸収、1, 640～1, 660 cm⁻¹のC=O吸収などにより確認でき、また、核磁共振スペクトル(¹H-NMR)により、6.8～8.0 ppmの芳香族プロトンのピークから、その構造を確認することができる。

【0038】次に、本発明の伝導性に用いられる、スルホン酸基を有するポリエーテル系共重合体は、スルホン酸基を有しない上記ポリエーテル系共重合体に、スルホン化剤を用い、常法によりスルホン酸基を導入することにより得ることができる。スルホン酸基を導入する方法としては、例えば、上記スルホン酸基を有しないポリエーテル系共重合体を、無水硫酸、発煙硫酸、クロルスルホン酸、硫酸、亜硫酸水素ナトリウムなどの公知のスルホン化剤を用いて、公知の条件でスルホン化することができる(Polymer Preprints, Japan, Vol. 42, No. 3, p. 730 (1993); Polymer Preprints, Japan, Vol. 42, No. 3, p. 736 (1994); Polymer Preprints, Japan, Vol. 42, No. 7, p. 2490～2492 (1993)).

【0039】すなわち、このスルホン化の反応条件としては、上記スルホン酸基を有しないポリエーテル系共重合体を、無溶剤下、あるいは溶剤存在下で、上記スルホン化剤と反応させる。溶剤としては、例えばn-ヘキサンなどの炭化水素溶剤、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系溶剤、N, N-ジメチルエタノミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシドのよう非プロトン系活性溶剤のほか、テラクロロエタン、ジクロロエタン、クロロホルム、環化メチレンなどのハロゲン化化合物水素などが挙げられる。反応温度は特に制限はないが、

50

(9) 特開2002-226575

15

通常、-50～200°C. 好ましくは-10～100°C. である。また、反応時間は、通常、0.5～1,000時間、好ましくは1～200時間である。

【0040】このようにして得られる、スルホン酸基含有共重合体中のスルホン酸基量は、重合体1gあたり、1.5～3.5ミリ当量、好ましくは1.6～3.0ミリ当量である。1.5ミリ当量未満では、プロトン伝導性が上がりらず、一方、3.5ミリ当量を超えると、親水性が向上し、水溶性ポリマーとなってしまうか、また水溶性に至らすとも耐久性が低下する。なお、スルホン酸基含有共重合体としては、ビスフェノールユニットは、2,5-ジヒドロキシフェニル、2,5-ジヒドロキシ-4-メチルビフェニル、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンから選ばれる1種以上、活性ジハイドロ化合物としては、4,4'-ジフルオロベンジフェノン、4,4'-ジクロロジフェニルスルホンから選ばれる1種以上、非スルホン化のビスフェノールとして、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1,1,3,3-ヘキサフルオロプロパンから選ばれる1種以上を用いたポリエーテル共重合体のスルホン化ポリマーが好ましい。

以上のスルホン酸基量は、主鎖の電子吸引性基を有する上記芳香族活性ジハイドロ化合物や、上記のような芳香族の活性を持たない2種のフェニル化合物の共重合量(組成)により、容易に調整することができる。

【0041】なお、本発明のスルホン酸基含有共重合体の構造は、赤外線吸収スペクトルによって、1,030～1,045cm⁻¹、1,610～1,900cm⁻¹のS=O吸収、1,300～1,250cm⁻¹のC=O-C吸収、1,640～1,660cm⁻¹のC=O吸収などにより確認でき、これらの組成比は、スルホン酸の中和滴定や、元素分析により知ることができる。また、核磁気共鳴スペクトル(¹H-NMR)により、6.8～8.0ppmの芳香族プロトンのピークから、その構造を確認することができる。

【0042】次に、本発明のプロトン伝導膜は、上記スルホン酸基含有共重合体からなる、上記スルホン酸基含有共重合体以外に、硫酸、リン酸などの無機酸、カルボン酸を含む有機酸、過量の水などを併用しても良い。

【0043】本発明のプロトン伝導膜を製造するには、例えば本発明のスルホン酸基含有共重合体を溶剤に溶解したのち、キャスティングによりフィルム状に成形するキャスティング法や、溶融成形法などが挙げられる。ここで、キャスティング法における溶剤としては、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシドなどの非プロトン系溶剂やメタノールなどのアルコール系溶剤などが挙げられる。

【0044】本発明のプロトン伝導膜は、例えば一次電池用電解質、二次電池用電解質、燃料電池用高分子固体

16

電解質、表示素子、各種センサー、信号伝達媒体、固体コンデンサー、イオン交換膜などに利用可能なプロトン伝導性の伝導膜に利用可能である。

【0045】

【実施例】以下、実施例を挙げ本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の各種の測定項目は、下記のようにして求めた。

【0046】数平均分子量、重合平均分子量

10 スルホン化前の中性分子量、重合平均分子量は、溶媒にテトラヒドロフラン(THF)を用い、グルバーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によって、ポリスチレン換算の分子量を求めた。

【0047】スルホン酸当量

得られたポリマーの水洗液が中性になるまで洗浄し、フラーの残存している酸を除いて、充分に水洗し、乾燥後、所定量を秤量し、THF/水の混合溶剤に溶解し、フェノールフルタライエンを指示薬とし、NaOHの標準液にて滴定し、中和点から、スルホン化当量を求めた。

【0048】プロトン伝導度の測定

100.0%相対湿度下に置かれた直径13mmのフィルム状試料を、白金電極に挟み、密閉セルに封入し、インピーダンスマナライザ(HYP4192A)を用いて、周波数5～13MHz、印加電圧12mV、温度20°C、50°C、100°Cにてセルのインピーダンスの絶対値と位相角を測定した。得られたデータは、コンピュータを用いて発振レベル12mVにて標準インピーダンス測定を行い、プロトン伝導度を算出した。

【0049】弹性率、引張強度、破断伸び

30 弹性率、引張強度、破断伸びは、得られたフィルムの空気中での引張試験によって測定した。

ガラス転移温度(Tg)

示差走査熱量計(DSC)を用い、昇温速度20°C/分、窒素下で測定し、熱容量変化を示す温度をガラス転移温度とした。

熱分解温度(Td)

熱天秤(TGA)を用い、昇温速度20°C/分、窒素下で測定し、スルホン化ポリマーの分解する温度を分解温度とした。

40 【0050】実施例1

(1)ポリエーテルケトンの調製
2.5-ジヒドロキシ-4-メチルビフェニル2.0.0.2g(0.10モル)、炭酸カリウム16.59g(0.12モル)をディーンスタークリップをついた三口フラスコに計り取り、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)3.50mLとトルエン100mLを加えた。密室を流しながらオイルバス中150°Cで加熱熱流を3時間行い、塩を調製した。室温まで冷却し、4.4-ジフルオロベンジフェノン2.1.82g(0.10モル)を加え、170°Cで加熱熱流しながら反応によ

(10)

特開2002-226575

18

17

って生成する水とトルエンを除き、10時間反応を行った。反応終了後、室温まで冷却し、DMAc 100 mLで希釈し、反応液を5しのメタノール/酢酸(10/1)に投入しボリマーを析出させた。ボリマーをろ過回収し、メタノールで洗い80°Cで真空乾燥した。乾燥したボリマーを0.8 LのTHFに溶解し、不溶分をろ過により除去後、メタノール/水(1/0/1)に投入しボリマーを凝析させた。ボリマーを回収し100°Cで真空乾燥し、白色のボリマー粉末36.3 g(収率96%)を得た。分子量はMn 62,600, Mw 160,000であった。

(2) ポリエーテルケトンのスルホン化物の調製
ボリマー-3 gをフラスコに計り取り、硫酸濃350 mLを加え室温で5時間、搅拌し、スルホン化を行った。反応終了後、蒸留水にボリマーの硫酸溶液を投入しスルホン化ボリマーを析出させた。析出したボリマーは洗浄水のpHが一定(4~5)になるまで数回、水洗浄を繰り返し、ボリマーをろ過により回収後、粉碎器で粉碎し、細かくなかったボリマー粉末を再洗浄水のpHが中性(6以上)になるまで洗浄水を繰り返し、低分子の融解分を除いた。ボリマーをろ過回収し、80°Cで真空乾燥し、白色のボリマー粉末40 gを得た。スルホン化当量、プロトン伝導度、機械的性質(弾性率、引張強度、破断伸び)、ガラス転移温度、熱分解温度の結果を表1に示す。

【0051】実施例2

(1) ポリエーテルケトンの調製

実施例1(1)で用いた2,5-ジヒドロキシ-4'-メチルビフェニル2.0 g(0.10モル)を、2,5-ジヒドロキシビフェニル18.6 g(0.10モル)に代え、その他は、実施例1(1)と同様の手順、条件で対応するポリエーテルケトンを調製した。白色のボリマー粉末34.8 g(収率95%)が得られた。分子量はMn 58,900, Mw 143,000で、あった。

(2) ポリエーテルケトンのスルホン化物の調製

ボリマー-3 gを用い、実施例1(2)と同様に硫酸濃でスルホン化を行った。処方、手順、条件は全て実施例1(2)と同様に行なった。白色粉末の対応するスルホン化ボリマー-3 gが得られた。スルホン化当量、プロトン伝導度、機械的性質(弾性率、引張強度、破断伸び)、ガラス転移温度、熱分解温度の結果を表1に示す。

【0052】実施例3

(1) ポリエーテルケトンの調製

実施例1(1)で用いた4,4'-ジフルオロベンゾフュメノン21.82 g(0.10モル)を、4,4'-ジフルオロベンゾフュメノン9.1 g(0.05モル)とビス(4-クロロフェニル)スルファン14.36 g

(0.05モル)に代え、その他は、実施例1(1)と同様の手順、条件で対応するポリエーテルケトンを調製した。白色のボリマー-粉末38.5 g(収率93%)が得られた。分子量はMn 44,500, Mw 90,700であった。

(2) ポリエーテルスルホンのスルホン化物の調製
ボリマー-3 gを用い、実施例1(2)と同様に硫酸濃でスルホン化を行った。処方、手順、条件は全て実施例1(2)と同様に行なった。白色粉末の対応するスルホン化ボリマー-4.1 gが得られた。スルホン化当量、プロトン伝導度、機械的性質(弾性率、引張強度、破断伸び)、ガラス転移温度、熱分解温度の結果を表1に示す。

【0053】実施例4

(1) ポリエーテルケトンの調製

実施例1(1)で用いた2,5-ジヒドロキシ-4'-メチルビフェニル2.0 g(0.10モル)を、9.9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン3.5 g(0.10モル)に代えた以外は、実施例1(1)と同様にして、白色のボリマー-粉末5.0 g(収率95%)が得た。分子量はMn 35,000, Mw 90,000であった。

(2) ポリエーテルケトンのスルホン化物の調製

実施例1(1)で得たボリマー-10.6 gをフラスコに計り取り、1,1,1,2,2-テトラクロロエタン350 gを加えて搅拌し溶解させた。この溶液に室温で、硫酸濃7.9 g(0.08モル)と無水硫酸16.3 g(0.16モル)の混合物を加え、室温で搅拌した。反応初期は均一溶液であったが、反応の進行に伴い徐々にガム状の固体物が分離してきた。20時間後、デカンテーションにより液相を除き、残った固体物を酢酸エチルを用いて溶解すると粉末状になった。この粉末をろ過して乾燥後、蒸留水で十分に洗浄し、80°Cで熱風乾燥すると白色のボリマー-粉末10.7 gが得られた。スルホン化当量、プロトン伝導度、機械的性質(弾性率、引張強度、破断伸び)、ガラス転移温度、熱分解温度の結果を表1に示す。また、得られたスルホン化ボリエーテルケトンの1Rスペクトルを図2に示す。

【0054】実施例5

実施例4(1)で得られたボリエーテルケトン10.6 gを1,1,1,2,2-テトラクロロエタン350 gを加えて搅拌し溶解させた。スルホン化試薬を実施例4

(2)の4/3の量の硫酸濃10.9 g(0.11モル)と無水硫酸10.9 g(0.11モル)に代えた他は、実施例4(2)と同様の条件でスルホン化を行った。ボリマー-粉末10.9 gが得られた。(スルホン化当量、プロトン伝導度、機械的性質(弾性率、引張強度、破断伸び)、ガラス転移温度、熱分解温度の結果を表1に示す)。

50 【0055】実施例6

(11)

特開2002-226575

19

20

(1) ポリエーテルケトンスルホンの調製例

実施例1 (1) の 2, 5-ジヒドロキシ-4'-メチルビフェニルを、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン 14.0 g (0.04 mol) とビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン 15.0 g (0.06 mol) に代えた以外は、実施例1と同様にして、白色のポリマー粉末 45.0 g (収率 96%)を得た。分子量は Mn 21,600, Mw 51,000 であった。

(2) ポリエーテルケトンスルホンのスルホン化物の調製

本製

実施例6 (1) で得たポリマー 35 g を実施例1 (2) と同様の方法でスルホン化し、銀色のポリマー粉末 4.0 g を得た。スルホン化当量、プロトン伝導度、機械的性質(強度率、引張強度、破断伸び)、ガラス転移温度、熱分解温度の結果を表1に示す。また、得られたスルホン化ポリエーテルケトンのIRスペクトルを図3に示す。

【0056】

【表1】

	スルホン化当量 (meq/g)	プロトン伝導度 (S/cm)	弾性率 (GPa)	引張強度 (MPa)	破断伸び (%)	Tg (°C)	Td (°C)
実施例1	2.09	2.12×10 ⁻³	2.60	88	29	200	280
実施例2	2.08	2.10×10 ⁻³	2.89	95	30	190	275
実施例3	1.98	1.98×10 ⁻³	2.65	105	35	235	290
実施例4	1.50	1.57×10 ⁻³	3.02	120	35	>250	270
実施例5	1.72	1.69×10 ⁻³	8.85	120	40	>250	270
実施例6	1.98	2.22×10 ⁻³	3.46	114	28	>250	265

【0057】

【発明の効果】本発明のポリエーテル系共重合体は、スルホン基の導入量を容易に制御することができる。得られるスルホン化共重合体は、伝導度として、広い温度範囲にわたって高いプロトン伝導性を有し、かつ基板、電極に対する密着性が優れ、強くなく強度において優れており、さらに耐水耐性に優れている。従って、一次電池用電解質、二次電池用電解質、燃料電池用高分子固体電解質、表示素子、各種センサー、信号伝送媒体、固体コンデンサー、イオン交換膜など

※ どの応用として利用可能であり、この工業的意義は極めて大である。

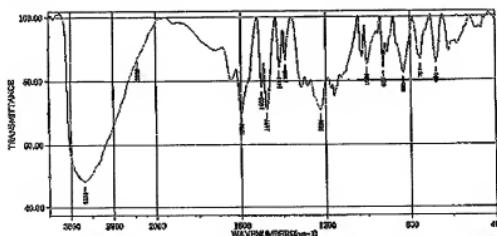
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例2で得られたスルホン化ポリマーのIRチャートである。

【図2】実施例4で得られたスルホン化ポリマーのIRチャートである。

【図3】実施例6で得られたスルホン化ポリマーのIRチャートである。

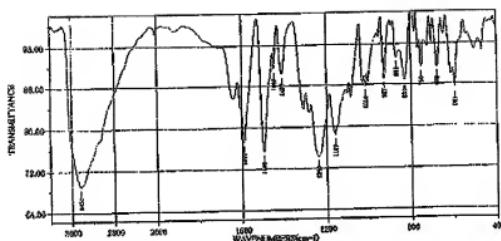
【図1】



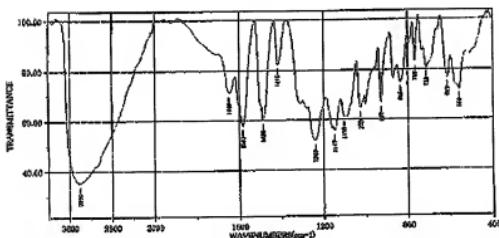
(32)

特開2002-226575

【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.C1./'	識別記号	F I	リコード (参考)
C 0 8 J	5/22	C 0 8 J	5/22
H 0 1 B	1/06	H 0 1 B	1/06
	1/12		1/12
// H 0 1 M	6/18	H 0 1 M	6/18
	8/02		8/02
	10/40		10/40
C 0 8 L	71:08	C 0 8 L	71:08

(72)発明者 高橋 直之
 東京都中央区銀座二丁目11番24号 ジュイ
 エスアール株式会社内

(13)

特開2002-226575

Fターム(参考) 40006 MA12 MC45 MC74 PB70 PC89
4F021 AA51 AA61X AA64X AF04Y
AF14 AF15 AF20 AF21 AF36
AF45 AG01 AH15 FA05 FB01
FB05 FC01 FD04
4J005 AA21 BA09 BD06
SG301 CA30 CD01
SH024 BB11 FF21 HH09 HH01
SH026 AA02 BB19 CX05 EE18 HH00
HH05
SH029 AJ11 AM16